

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 2004/005786

05. 8. 2004

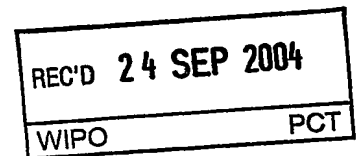
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 8 月 2 9 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 0 5 6 2 0
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 0 5 6 2 0]

出 願 人
Applicant(s): 独立行政法人産業技術総合研究所

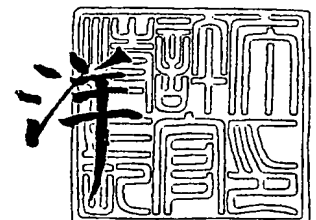


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 9 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 8 1 6 2 4

【書類名】 特許願
【整理番号】 337Q03029
【提出日】 平成15年 8月29日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B01J 35/04
【発明者】
 【住所又は居所】 佐賀県鳥栖市宿町 8 0 7 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所九州センター内
 【氏名】 谷 英治
【発明者】
 【住所又は居所】 佐賀県鳥栖市宿町 8 0 7 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所九州センター内
 【氏名】 木村 邦夫
【特許出願人】
 【識別番号】 301021533
 【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所
 【代表者】 吉川 弘之
【代理人】
 【識別番号】 100103621
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 林 靖
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-118073
 【出願日】 平成15年 4月23日
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

表面に酸化チタン皮膜が形成されたスポンジ状多孔質構造を備えた可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルターであって、前記スポンジ状多孔質構造が、炭素とシリコンまたはシリコンと炭化ケイ素からなる気孔率 85% 以上のスポンジ状多孔質構造体を、酸化チタンを含有または生成する溶液に浸漬し、乾燥した後に酸化雰囲気下で 100℃～800℃で焼成することにより構成されたことを特徴とする可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルター。

【請求項 2】

前記スポンジ状多孔質構造を構成するスポンジ状骨格の架橋太さの平均が 1mm 以下、且つシリコンと炭素の組成のモル比 (Si/C) が 0.1～2 またはシリコンと炭化ケイ素の組成のモル比 (Si/SiC) が 0.1～4 であることを特徴とする請求項 1 記載の可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルター。

【請求項 3】

表面に酸化チタン皮膜が形成されたスポンジ状多孔質構造を備えた可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルターであって、前記スポンジ状多孔質構造が、炭素からなる気孔率 85% 以上のスポンジ状多孔質構造体を、酸化チタンを含有または生成する溶液に浸漬し、乾燥した後に酸化雰囲気下で 100℃～500℃で焼成することにより構成されたことを特徴とする可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルター。

【請求項 4】

表面に酸化チタン皮膜が形成されたスポンジ状多孔質構造を備えた可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルターであって、前記スポンジ状多孔質構造が、炭素とチタンからなる気孔率 85% 以上のスポンジ状多孔質構造体を、酸化チタンを含有または生成する溶液に浸漬し、乾燥した後に酸化雰囲気下で 100℃～500℃で焼成することにより構成されたことを特徴とする可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルター。

【請求項 5】

前記スポンジ状多孔質構造を構成するスポンジ状骨格の架橋太さの平均が 1mm 以下、且つチタンと炭素の組成のモル比 (Ti/C) が 0.1～2 であることを特徴とする請求項 4 記載の可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルター。

【請求項 6】

両端に流体導入口と流体出口が設けられるとともに外部には可視光及び／または紫外線を透過できる透光域が設けられた容器と、前記容器の内部に収容された光触媒フィルターとを備え、前記透光域から受光した可視光及び／または紫外線により光触媒フィルターが前記流体導入口から流入した流体を浄化して前記流体出口から排出する可視光応答型の浄化装置であって、前記光触媒フィルターが、請求項 1～5 のいずれかに記載された可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルターを平板状に形成したフィルターユニットで構成されたことを特徴とする浄化装置。

【請求項 7】

流体導入口と流体出口とが両端に設けられた容器と、前記容器の内部に収容され内部に円筒状空隙が設けられたリング状光触媒フィルターと、前記リング状光触媒フィルターの円筒状空隙内に設けられ可視光及び／または紫外線を照射できる光源を備え、前記光源から照射された可視光及び／または紫外線により光触媒フィルターが前記流体導入口から流入した流体を浄化して前記流体出口から排出する可視光応答型の浄化装置であって、前記光触媒フィルターが、請求項 1～5 のいずれかに記載された可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルターをリング状に形成したフィルターユニットで構成されたことを特徴とする浄化装置。

【請求項 8】

炭素とシリコンまたはシリコンと炭化ケイ素からなる気孔率 85% 以上のスポンジ状多孔質構造体を酸化チタンを生成する溶液に浸漬し、乾燥した後、酸化雰囲気下において 100℃～800℃で焼成することを特徴とする可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィ

ルターの製造方法。

【請求項 9】

炭素からなる気孔率 85% 以上のスポンジ状多孔質構造体を酸化チタンを生成する溶液に浸漬し、乾燥した後、酸化雰囲気下において 100℃～500℃で焼成することを特徴とする可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルターの製造方法。

【請求項 10】

炭素とチタンからなる気孔率 85% 以上のスポンジ状多孔質構造体を酸化チタンを生成する溶液に浸漬し、乾燥した後、酸化雰囲気下において 100℃～500℃で焼成することを特徴とする可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルターの製造方法。

【請求項 11】

前記スポンジ状多孔質構造体が、スポンジ状骨格を有する高分子化合物、あるいは天然素材の繊維、糸または紙類からなる原型構造体に樹脂または樹脂及びシリコン粉末を含んだスラリーを含浸した後、不活性雰囲気下において 800℃～1300℃で炭素化させることにより形成されるスポンジ状骨格から構成されたことを特徴とする請求項 8 に記載の可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルターの製造方法。

【請求項 12】

前記スポンジ状多孔質構造体が、スポンジ状骨格を有する高分子化合物、あるいは天然素材の繊維、糸または紙類からなる原型構造体に樹脂及びシリコン粉末を含んだスラリーを含浸した後、不活性雰囲気下において 800℃～1300℃で炭素化して 1300℃以上で反応焼結させ、1300℃～1800℃でこれにシリコンを溶融含浸させることにより形成されるスポンジ状骨格から構成されたことを特徴とする請求項 8 に記載の可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルターの製造方法。

【請求項 13】

前記スポンジ状多孔質構造体が、スポンジ状骨格を有する高分子化合物、あるいは天然素材の繊維、糸または紙類からなる原型構造体に樹脂または樹脂及びチタン粉末を含んだスラリーを含浸した後、不活性雰囲気下において 800℃～1300℃で炭素化させることにより形成されるスポンジ状骨格から構成されたことを特徴とする請求項 9 に記載の可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルターの製造方法。

【請求項 14】

前記原型構造体のスポンジ状骨格の架橋太さの平均を 1 mm 以下とし、シリコンと炭素の組成のモル比 (Si/C) を 0.1～2 にする量のシリコン粉末を混合させて、前記原型構造体の形状を保ったスポンジ状多孔質構造体を形成することを特徴とする請求項 11 に記載の可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルターの製造方法。

【請求項 15】

前記原型構造体のスポンジ状骨格の架橋太さの平均を 1 mm 以下とし、シリコンと炭化ケイ素の組成のモル比 (Si/SiC) を 0.1～4 にする量のシリコンを含浸させて、前記原型構造体の形状を保ったスポンジ状多孔質構造体を形成することを特徴とする請求項 12 に記載の可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルターの製造方法。

【請求項 16】

前記原型構造体のスポンジ状骨格の架橋太さの平均を 1 mm 以下とし、チタンと炭素の組成のモル比 (Ti/C) を 0.1～2 にする量のチタン粉末を混合させて、前記原型構造体の形状を保ったスポンジ状多孔質構造体を形成することを特徴とする請求項 13 に記載の可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルターの製造方法。

【請求項 17】

前記樹脂が、炭化ケイ素、窒化ケイ素、炭化ホウ素、アルミナ、シリカ、ムライト、ジルコニアから選ばれた少なくとも 1 種を含む粉末と樹脂の混合物であることを特徴とする請求項 11～13 に記載の可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルターの製造方法。

【請求項 18】

前記シリコンが、マグネシウム、アルミニウム、チタニウム、クロミウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、ニオブウム、モリブデン、タングステ

ンから選ばれた少なくとも 1 種を含むシリコン合金、またはそれらとシリコン粉末の混合物であることを特徴とする請求項 8, 11, 12, 14, 15 のいずれかに記載の可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルターの製造方法。

【請求項 19】

請求項 10 記載のチタンに代えて、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、白金、金、バナジウム、クロム、マンガンから選ばれた少なくとも 1 種の粉末であることを特徴とする可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルターの製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルターとその製造方法及び浄化装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、紫外線のほかに可視光でも高効率の光触媒作用が得られる可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルターと、その製造方法、及び NO_x 等の有害物を含む汚染空気の浄化や汚染水の清浄化等を高効率に行うことができる浄化装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

酸化チタンは太陽や蛍光灯などの光、とくに紫外線による光触媒作用でその表面に強力な酸化力が生まれ、接触している有機化合物や細菌などの有害物質を除去することができることはよく知られている（例えば特許文献 1 参照）。しかし、酸化チタンは粉末状であるため、そのままの状態で使用すると気体や流体中に拡散するので、粉末を固定化して使用する必要がある。この粉末を固定化する方法をどのような方法にするかによって、有害物質と酸化チタンが接触する確率が大きく支配され、さらにこのとき光が酸化チタンに届かなければ光触媒作用は得られない。そして酸化チタンを固定化する対象としては、従来、特許文献 1 にも記載されているような各種形状の基板、あるいは、膜状体、ガラスビーズ、シリカゲル、ステンレスウール等、様々のものが提案されている。

【0003】

本発明者の一人も、微細中空ガラス球状体に酸化チタンを被覆した浄化装置を提案した（特許文献 2 参照）。図示はしないが、この浄化装置は光源と外套管との間の空隙に多数の酸化チタン被覆微細中空ガラス球状体を充填したものであり、簡単な操作で、しかも二次公害のおそれなしに、汚染流体を浄化しうるものであった。しかし、このような微細中空ガラス球状体では紫外線が酸化チタンに届きにくく、さらに光触媒作用の向上が望まれるものであった。

【0004】

ところで、浄化作用を向上させるためには流体と接する確率が高いフィルターが好適で、セラミックハニカムや 3 次元セラミックフォームフィルター（以下、3 次元セラミックフィルター）、中でも 3 次元セラミックフィルターが最も流体と接触する確率が高い。例えば、従来ブリジストン株式会社から販売されている鋳鉄用セラミックフォームフィルターもその 1 つである。これは、スポンジを炭化ケイ素粉末スラリーに含浸後、余剰スラリーの除去を行った後、乾燥、焼成して多孔質炭化ケイ素構造体として作成したものである。その物性値は、公称では、気孔率は約 85%、かさ密度約 0.42 g/cm^3 となっている。

【0005】

しかしながらこの鋳鉄用セラミックフォームフィルターは、炭化ケイ素の粉末を焼結法で作製するため、スポンジ状骨格の架橋部分ではスラリーをある程度肉厚にしないと強度的に弱くなる。これを避けるため肉厚にすると、気孔率は約 85% と低くこの余剰スラリーがセルとなる部分の目を塞ぎ、スポンジ状骨格の架橋太さも太くなるものであった。また、セルの大きさが小さくなればなるほど余剰スラリーのため目が塞がれるものであった。

【0006】

そこで本発明者の他の一人は、本出願に先だって、まず光触媒とは関係がなく、ほとんど目が潰れることがないスポンジ状骨格の架橋部分が原料のものとほぼ同じ程度に細い新たな 3 次元セラミックフィルターの開発を行った。すなわち、スポンジ等の多孔質構造体の有形骨格に、炭素源としての樹脂及びシリコン粉末を含んだスラリーを含浸後、不活性雰囲気下で、 $900^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ で炭素化後、真空、あるいは不活性雰囲気下の 1300°C 以上の温度で反応焼結させ、熔融シリコンとの濡れ性のよい炭化ケイ素を生成させると同時に、体積減少反応に起因する気孔を生成させ、最終的には真空、或いは不活性化雰

雰囲気において、1300℃～1800℃の温度で、この多孔質構造体にシリコンを溶融合浸することにより炭化ケイ素系耐熱性超軽量多孔質材を製造するものである（特願2001-238547、特願2001-248484参照）。

【0007】

【特許文献1】特許第2883761号公報

【特許文献2】特開2001-179246号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

以上説明したように、本発明者の一人が提案した特許文献2の浄化装置は、画期的ではあったが、光触媒の作用効果を最大限まで引き出したとまではいえないものであった。また、従来の3次元セラミックフィルターは、焼結法で作製するためある程度肉厚が必要で、スポンジ状骨格の架橋太さの平均（骨部分の太さの平均値）が太くなって気孔率が低くなる（約85%程度）上に、余剰スラリーが残ってセルとなる部分の目を塞ぎ、流れを遮断し、内部に十分光が通らないものであった。そして従来の3次元セラミックフィルターでは、光を透過させることは想定外のことである。しかも、このような3次元セラミックフィルターに光触媒を固定化しても、蛍光灯のような可視光では光触媒作用を発揮しないものである。

【0009】

また、光触媒の利用が拡大するにつれ、紫外線領域だけでなく、太陽光等の可視光で高効率に機能する可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターに対する期待が高まっている。太陽光等で汚染空気の浄化や汚染水の清浄化が高効率に行えれば、電力も要らず、飛躍的に光触媒の用途を拡大するものと期待される。

【0010】

そこで本発明は、光触媒へ照射する光の管理が容易であり、しかも可視光でも作動し、高効率の光触媒作用が得られ、製造の容易な可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターを提供することを目的とする。

【0011】

また本発明は、光触媒へ照射する光の管理が容易で、可視光でも高効率の光触媒作用が得られる浄化装置を提供することを目的とする。

【0012】

そして、本発明は、光触媒へ照射する光の管理が容易であり、しかも可視光でも作動し、高効率の光触媒作用が得られ、製造の容易な可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターの製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記課題を解決するために本発明の可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターは、炭素、あるいは炭素とシリコンまたはシリコンと炭化ケイ素、炭素とチタン等とからなる気孔率85%以上のスポンジ状多孔質構造体の有形骨格に酸化チタンを含浸させ、1000℃～800℃の酸化雰囲気中で焼成するものである。

【0014】

複雑な形状のものでも原型構造体を使うことにより容易に製造可能にし、セルが均一で、気孔率85%以上、とくに90%以上が実現でき、かさ密度も0.3g/cm³以下で透光性があり、しかも可視光でも作動させることができる。

【発明の効果】

【0015】

本発明は、光触媒へ照射する光の管理が容易であり、しかも可視光でも作動し、高効率の光触媒作用が得られ、製造の容易な可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターとそれを使用した浄化装置、その製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の実施のための第1の形態は、表面に酸化チタン皮膜が形成されたスポンジ状多孔質構造を備えた可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターであって、前記スポンジ状多孔質構造が、炭素とシリコンまたはシリコンと炭化ケイ素からなる気孔率85%以上のスポンジ状多孔質構造体を、酸化チタンを含有または生成する溶液に浸漬し、乾燥した後に酸化雰囲気下で100℃～800℃で焼成することにより構成された可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターであり、架橋部分（3次元の網目状の骨格部分）により微細セルが多数繋がった構成で、炭素とシリコンまたはシリコンと炭化ケイ素からなる気孔率85%以上のスポンジ状多孔質構造体であるため光触媒を固定するのが容易で、光触媒へ照射する光の管理が容易である。光透過率が高く、酸化チタンの付着率を上げることができる。炭素とシリコンまたはシリコンと炭化ケイ素で形成され、フリーのシリコンが存在することにより、可視光でも光触媒作用を効果的に発現させることができる。また酸化雰囲気下において100℃～800℃で焼成した酸化チタンによって高効率の光触媒作用を発現でき、製造は容易である。ここで、100℃～800℃で焼成する理由は、100℃より低い温度で焼成したときは酸化チタンの定着が十分でなく、800℃より高い温度で焼成したときは、酸化チタンがアナターズ型からルチル型に変化し始めて効率が下がるためである。ただし、炭素を含むスポンジ状多孔質体は、炭素の酸化が始まる500℃以下での焼成が望ましいが、500℃以上の酸化雰囲気でも短時間で処理すれば炭素を酸化させないで処理することができる。また炭素は樹脂等の炭素化から生じるアモルファス状炭素が強度的にも優れるので、望ましい。酸化チタンを含む溶液としては、アモルファス状またはアナターズ型の酸化チタン微粉末を含むスラリーや酸化チタンのゾルがあり、また熱分解や化学分解後に酸化チタンを形成するチタンの塩化物、硝酸化合物、硫酸化合物、有機化合物等、どのようなものでもよい。

【0017】

本発明の実施のための第2の形態は、第1の形態において、前記スポンジ状多孔質構造を構成するスポンジ状骨格の架橋太さの平均が1mm以下、且つシリコンと炭素の組成のモル比（Si/C）が0.1～2またはシリコンと炭化ケイ素の組成のモル比（Si/SiC）が0.1～4である可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターである。部分（3次元の網目状の骨格部分）により微細セルが多数繋がったスポンジ状骨格において、架橋太さの平均は光の遮断に大きな影響をもち、大きく変化すると原型の多孔質構造体と形が変わるから予定する光触媒作用を奏さなくなる。しかし、スポンジ状骨格の架橋太さの平均が1mm以下で、シリコンと炭素の組成のモル比（Si/C）が0.1～2、あるいはシリコンと炭化ケイ素の組成のモル比が0.1～4の場合、原型となる多孔質構造体（原型構造体）とスポンジ状多孔質構造体の両者のスポンジ状骨格の架橋太さの差がほとんどなく、スポンジ状骨格の形状を保持できる。これにより、複雑な形状の可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターでも容易に製造でき、セルが均一で、気孔率85%以上、とくに90%以上が実現でき、かさ密度0.3g/cm³以下で透光性があり、可視光でも作動する可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターが実現できる。

【0018】

本発明の実施のための第3の形態は、表面に酸化チタン皮膜が形成されたスポンジ状多孔質構造を備えた可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターであって、前記スポンジ状多孔質構造が、炭素からなる気孔率85%以上のスポンジ状多孔質構造体を、酸化チタンを含有または生成する溶液に浸漬し、乾燥した後に酸化雰囲気下で100℃～500℃で焼成することにより構成された可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターであり、炭素からなる気孔率85%以上のスポンジ状多孔質構造体であるため光触媒を固定するのが容易で、光触媒へ照射する光の管理が容易である。光透過率が高く、酸化チタンの付着率を上げることができる。炭素で形成され、導電性であるため可視光でも光触媒作用を効果的に発現させることができる。炭素は樹脂等の炭素化から生じるアモルファス状炭素が強度的にも優れるので、望ましい。また酸化雰囲気下において100℃～500℃で焼成した酸化チタンによって高効率の光触媒作用を発現でき、製造は容易である。こ

こで、100℃～500℃で焼成する理由は、100℃より低い温度で焼成したときは酸化チタンの定着が十分でなく、500℃より高い温度で焼成したときは、炭素の酸化が始まるからである。ただし、500℃以上の酸化雰囲気でも短時間で処理すれば炭素を酸化させないで処理することができる。酸化チタンを含む溶液としては、アモルファス状またはアナターズ型の酸化チタン微粉末を含むスラリーや酸化チタンのゾルがあり、また熱分解や化学分解後に酸化チタンを形成するチタンの塩化物、硝酸化合物、硫酸化合物、有機化合物等、どのようなものでもよい。

【0019】

本発明の実施のための第4の形態は、表面に酸化チタン皮膜が形成されたスポンジ状多孔質構造を備えた可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターであって、前記スポンジ状多孔質構造が、炭素とチタンからなる気孔率85%以上のスポンジ状多孔質構造体を、酸化チタンを含有または生成する溶液に浸漬し、乾燥した後に酸化雰囲気下で100℃～500℃で焼成することにより構成された可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターであり、炭素とチタンで形成され、導電性であるため可視光でも光触媒作用を効果的に発現させることができる。用いるチタン粉末は表面酸化の問題を避けるため水素化チタン粉末を用いるのが望ましい。また酸化雰囲気下において100℃～500℃で焼成した酸化チタンによって高効率の光触媒作用を発現でき、製造は容易である。

【0020】

本発明の実施のための第5の形態は、第4の形態において、前記スポンジ状多孔質構造を構成するスポンジ状骨格の架橋太さの平均が1mm以下、且つチタンと炭素の組成のモル比(Ti/C)が0.1～2である可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターであり、スポンジ状骨格の架橋太さの平均が1mm以下で、チタンと炭素の組成のモル比(Ti/C)が0.1～2の場合、原型となる多孔質構造体(原型構造体)とスポンジ状多孔質構造体の両者のスポンジ状骨格の架橋太さの差がほとんどなく、スポンジ状骨格の形状を保持できる。用いるチタン粉末は表面酸化の問題を避けるため水素化チタン粉末を用いるのが望ましい。

【0021】

本発明の実施のための第6の形態は、両端に流体導入口と流体出口が設けられるとともに外部には可視光及び/または紫外線を透過できる透光域が設けられた容器と、前記容器の内部に收容された光触媒フィルターとを備え、前記透光域から受光した可視光及び/または紫外線により光触媒フィルターが前記流体導入口から流入した流体を浄化して前記流体出口から排出する可視光応答型の浄化装置であって、前記光触媒フィルターが、第1～5のいずれかの可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターを平板状に形成したフィルターユニットで構成された浄化装置であり、透光域(外表面の一部となる透光窓とするのでも、外表面全体を透光域とするのでもよい)を設け、透光域に透明なガラスや樹脂製板が設けられるため、流体を流すことができるとともに太陽光等の可視光、あるいは紫外線、もしくは双方を透過することができる。5mm～30mm、できれば5mm～20mm厚さの平板状のフィルターユニットを利用するため、内部にまで光が届くとともに、整形と組み立てが容易であり、太陽等の可視光を使う場合、運転に費用がかからず、低コストで汚染物質を含むガスや液体に対して高効率の光触媒作用が得られる浄化装置を提供できる。

【0022】

本発明の実施のための第7の形態は、流体導入口と流体出口とが両端に設けられた容器と、前記容器の内部に收容され内部に円筒状空隙が設けられたリング状光触媒フィルターと、前記リング状光触媒フィルターの円筒状空隙内に設けられ可視光及び/または紫外線を照射できる光源を備え、前記光源から照射された可視光及び/または紫外線により光触媒フィルターが前記流体導入口から流入した流体を浄化して前記流体出口から排出する可視光応答型の浄化装置であって、前記光触媒フィルターが、第1～5のいずれかの可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターをリング状に形成したフィルターユニットで構成された浄化装置であり、汚染物質を含むガスや液体に対しては高効率の光触媒作用が

得られる浄化装置とすることができる。流体導入口と流体出口とが両端に設けられた容器内にリング状のフィルターユニットを設置するから、組み立てが容易であり、リング状のフィルターユニット内部の円筒状空隙に直接または内管を介してブラックライトや殺菌灯、さらには蛍光灯を配置することにより、容易にこの浄化装置を提供できる。

【0023】

本発明の実施のための第8の形態は、炭素とシリコンまたはシリコンと炭化ケイ素からなる気孔率85%以上のスポンジ状多孔質構造体を酸化チタンを生成する溶液に浸漬し、乾燥した後、酸化雰囲気下において100℃～800℃で焼成する可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターの製造方法であり、炭素とシリコンあるいはシリコンと炭化ケイ素からなる気孔率85%以上のスポンジ状多孔質構造体であるため光触媒を固定するのが容易で、光触媒へ照射する光の管理が容易である。炭素とシリコンあるいはシリコンと炭化ケイ素で形成され、炭素のみでも可視光で光触媒作用があるが、フリーのシリコンが存在することにより、可視光で光触媒作用をより効果的に発現させることができる。また、セラミックス粉末を添加することにより、炭素化焼成時のスポンジの収縮を少なくし、表面積も増加できるので、炭化ケイ素、窒化ケイ素、炭化ホウ素、アルミナアルミナ、シリカ、ムライト、ジルコニア粉末を樹脂に混合してもよい。この場合、樹脂からの炭素に対して体積割合で、50%以下のセラミックス粉末量が望ましい。酸化雰囲気下において100℃～800℃で焼成した酸化チタンによって高効率の光触媒作用を発現でき、製造は容易である。ここで、100℃～800℃で焼成する理由は、100℃より低い温度で焼成したときは酸化チタンの定着が十分でなく、800℃より高い温度で焼成したときは、酸化チタンがアナタース型からルチル型に変化し始めて効率が下がるためである。また、炭素を含むスポンジ状多孔質体は、炭素の酸化が始まる500℃以下での焼成が望ましい。酸化チタンを含む溶液としては、アモルファス状あるいはアナタース型の酸化チタン微粉末を含むスラリーや酸化チタンのゾルがあり、また熱分解や化学分解後に酸化チタンを形成するチタンの塩化物、硝酸化合物、硫酸化合物、有機化合物等、どのようなものでもよい。

【0024】

本発明の実施のための第9の形態は、炭素からなる気孔率85%以上のスポンジ状多孔質構造体を酸化チタンを生成する溶液に浸漬し、乾燥した後、酸化雰囲気下において100℃～500℃で焼成する可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターの製造方法であり、炭素からなる気孔率85%以上のスポンジ状多孔質構造体であるため光触媒を固定するのが容易で、光触媒へ照射する光の管理が容易である。光透過率が高く、酸化チタンの付着率を上げることができる。炭素で形成され、導電性であるため可視光でも光触媒作用を効果的に発現させることができる。炭素は樹脂等の炭素化から生じるアモルファス状炭素が強度的にも優れるので、望ましい。

【0025】

本発明の実施のための第10の形態は、炭素とチタンからなる気孔率85%以上のスポンジ状多孔質構造体を酸化チタンを生成する溶液に浸漬し、乾燥した後、酸化雰囲気下において100℃～500℃で焼成する可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターの製造方法であり、炭素とチタンで形成され、導電性であるため可視光でも光触媒作用を効果的に発現させることができる。また酸化雰囲気下において100℃～500℃で焼成した酸化チタンによって高効率の光触媒作用を発現でき、製造は容易である。

【0026】

本発明の実施のための第11の形態は、第8の形態において、前記スポンジ状多孔質構造体が、スポンジ状骨格を有する高分子化合物、あるいは天然素材の繊維、糸または紙類からなる原型構造体に樹脂または樹脂及びシリコン粉末を含んだスラリーを含浸した後、不活性雰囲気下において800℃～1300℃で炭素化させることにより形成されるスポンジ状骨格から構成された可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターの製造方法であり、炭素系耐熱性軽量多孔質複合材を使った可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターを容易に製造できる。まず、ポリウレタン等の高分子化合物製のスポンジ状の

原型構造体にフェノール樹脂、フラン樹脂等の樹脂または樹脂にシリコン粉末を含んだスラリーを含浸後、余剰のスラリーを除去し、不活性雰囲気下において800℃～1300℃で炭素化する。これによって得られる炭素化複合体は、原型構造体が熱分解してなくなるため、樹脂が炭素化したアモルファス炭素の構造体、あるいはこのアモルファス炭素部分とシリコン粉末が混ざり合った構造体となり、スポンジ状の原型構造体の形とほぼ同一なスポンジ状多孔質構造体を得られ、酸化チタンを固定化したとき、スポンジ状多孔質構造体の内部の光触媒にまで確実に光を到達させ、光触媒作用を効果的に発現させるのが容易である。アモルファス炭素は導電性であるため、またシリコン粉末が加えられた場合はフリーのシリコンが存在することにより、可視光でも光触媒作用を効果的に発現させるのが容易である。

【0027】

本発明の実施のための第12の形態は、第8の形態において、前記スポンジ状多孔質構造体が、スポンジ状骨格を有する高分子化合物、あるいは天然素材の繊維、糸または紙類からなる原型構造体に樹脂及びシリコン粉末を含んだスラリーを含浸した後、不活性雰囲気下において800℃～1300℃で炭素化して1300℃以上で反応焼結させ、1300℃～1800℃でこれにシリコンを熔融含浸させることにより形成されるスポンジ状骨格から構成された可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターの製造方法であり、炭化ケイ素系耐熱性軽量多孔質複合材を使った可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターを容易に製造できる。まず、ポリウレタン等の高分子化合物製のスポンジ状の原型構造体にフェノール樹脂、フラン樹脂等の樹脂及びシリコン粉末を含んだスラリーを含浸後、余剰のスラリーを除去し、不活性雰囲気下において800℃～1300℃で炭素化する。有機物の熱分解を促進するためより好適には900℃～1300℃である。これによって得られる炭素化複合体は、スポンジ状の原型構造体は熱分解してなくなり、樹脂が炭素化した炭素部分とシリコン粉末が混ざり合った構造体を得られ、これを1300℃以上の温度で反応焼結させ、熔融シリコンと濡れ性のよいポーラスな炭化ケイ素を生成し、1300℃～1800℃でこれにシリコンを熔融含浸させるため、スポンジ状の原型構造体の形とほぼ同一なスポンジ状多孔質構造体を得られ、酸化チタンを固定化したとき、スポンジ状多孔質構造体の内部の光触媒にまで確実に光を到達させ、光触媒作用を効果的に発現させるのが容易である。

【0028】

本発明の実施のための第13の形態は、第9の形態において、前記スポンジ状多孔質構造体が、スポンジ状骨格を有する高分子化合物、あるいは天然素材の繊維、糸または紙類からなる原型構造体に樹脂または樹脂及びチタン粉末を含んだスラリーを含浸した後、不活性雰囲気下において800℃～1300℃で炭素化させることにより形成されるスポンジ状骨格から構成された可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターの製造方法であり、炭素とチタンで形成され、導電性であるため可視光でも光触媒作用を効果的に発現させることができる。なお、チタン粉末は表面酸化を防ぐため、水素化チタン粉末を用いるのが望ましい。

【0029】

本発明の実施のための第14の形態は、第11の形態において、前記原型構造体のスポンジ状骨格の架橋太さの平均を1mm以下とし、シリコンと炭素の組成のモル比(Si/C)を0.1～2にする量のシリコン粉末を混合させて、前記原型構造体の形状を保ったスポンジ状多孔質構造体を形成する可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターの製造方法である。スポンジ状骨格の架橋太さの平均が1mm以下で、シリコンと炭素の組成のモル比(Si/C)が0.1～2の場合、原型構造体とスポンジ状多孔質構造体のスポンジ状骨格の太さの差がほとんどなく、スポンジ状骨格の形状を保持できる。これにより、複雑な形状の3次元微細セル構造光触媒フィルターでも容易に製造でき、セルが均一で、気孔率85%以上、とくに90%以上が実現でき、かさ密度0.2g/cm³以下で透光性があり、可視光でも作動する3次元微細セル構造光触媒フィルターを実現できる。

【0030】

本発明の実施のための第15の形態は、第12の形態において、前記原型構造体のスポンジ状骨格の架橋太さの平均を1mm以下とし、シリコンと炭化ケイ素の組成のモル比(Si/SiC)を0.1~4にする量のシリコンを含浸させて、前記原型構造体の形状を保ったスポンジ状多孔質構造体を形成する可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターの製造方法である。スポンジ状骨格の架橋太さの平均が1mm以下で、シリコンと炭化ケイ素の組成のモル比(Si/SiC)が0.1~4の場合、原型構造体とスポンジ状多孔質構造体のスポンジ状骨格の差がほとんどなく、スポンジ状骨格の形状を保持できる。これにより、複雑な形状の3次元微細セル構造光触媒フィルターでも容易に製造でき、セルが均一で、気孔率85%以上、とくに90%以上が実現でき、かさ密度0.3g/cm³以下で透光性があり、可視光でも作動する3次元微細セル構造光触媒フィルターを実現できる。

【0031】

本発明の実施のための第16の形態は、第13の形態において、前記原型構造体のスポンジ状骨格の架橋太さの平均を1mm以下とし、チタンと炭素の組成のモル比(Ti/C)を0.1~2にする量のチタン粉末を混合させて、前記原型構造体の形状を保ったスポンジ状多孔質構造体を形成する可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターの製造方法であり、スポンジ状骨格の架橋太さの平均が1mm以下で、チタンと炭素の組成のモル比(Ti/C)が0.1~2の場合、原型となる多孔質構造体(原型構造体)とスポンジ状多孔質構造体の両者のスポンジ状骨格の架橋太さの差がほとんどなく、スポンジ状骨格の形状を保持できる。チタン粉末は表面酸化を防ぐため、水素化チタン粉末を用いるのが望ましい。

【0032】

本発明の実施のための第17の形態は、第11~13の形態において、前記樹脂が、炭化ケイ素、窒化ケイ素、炭化ホウ素、アルミナ、シリカ、ムライト、ジルコニアから選ばれた少なくとも1種を含む粉末と樹脂の混合物である可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターの製造方法であり、炭素化焼成時のスポンジの収縮を少なくし、表面積も増加することができる。

【0033】

本発明の実施のための第18の形態は、第8, 11, 12, 14, 15のいずれかの形態において、前記シリコンが、マグネシウム、アルミニウム、チタニウム、クロミウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、ニオブウム、モリブデン、タングステンから選ばれた少なくとも1種を含むシリコン合金、またはそれらとシリコン粉末の混合物である可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターの製造方法であり、シリコンを溶融含浸させるときでも容易に含浸でき、スポンジ状骨格を容易に形成できる。

【0034】

本発明の実施のための第19の形態は、第10の形態のチタンに代えて、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、白金、金、バナジウム、クロム、マンガンから選ばれた少なくとも1種の粉末である可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターの製造方法であり、炭素と鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、白金、金、バナジウム、クロム、マンガンから選ばれた少なくとも1種の金属で形成され、導電性であるため可視光でも光触媒作用を効果的に発現させることができる。

【0035】

(実施の形態1)

本発明の実施の形態1の浄化装置について図1(a)(b)に基づいて説明する。図1(a)は本発明の実施の形態1における透光窓を備えた浄化装置の断面図、図1(b)は本発明の実施の形態1における内部光源を備えた浄化装置の断面図である。

【0036】

図1(a)において、1は樹脂等で形成された平板状の容器、1aは流体導入口、1b

は流体出口、1cは内部流路をジグザクに構成するための仕切り板、2は骨格の架橋太さの平均が1mm以下、気孔率が85%以上で、炭素、あるいはモル比(Si/C)が0.1~2のシリコンと炭素、またはモル比(Si/SiC)が0.1~4のシリコンと炭化ケイ素、モル比(Ti/C)が0.1~2のチタンと炭素によって構成され、表面に酸化チタンが被覆された可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターである。なお、このチタンに代えて、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、白金、金、バナジウム、クロム、マンガンから選ばれた少なくとも1種の金属を採用するのでもよい。この可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルター2は、5mm~30mm、できれば5mm~20mm厚さの平板状のフィルターユニットから構成し、図1(a)に示すようにジグザクの内部流路内に積層して容器1内に収容される。なお、仕切り板1cは1mm程度の薄い板であり、可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルター2の積層には妨げとならない。また、可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルター2の大きさは上述の5mm~30mmに限られるものではなく、ブロックに近いフィルターユニットを組み合わせるのでもよい。3は平板状の容器1の正面に設けられた透明なガラスや樹脂製板等の透光窓(本発明の透光域)である。外表面全体を透光域とするのもよい。なお、実施の形態1の浄化装置は物理的な濾過を行わず、流体導入口1aの上流に物理的なフィルター要素が置かれている(図示しない)。

【0037】

流体導入口1aから導入された流体は容器1内に入り、透光窓3を透過した外部からの可視光または紫外線等によって、高効率の光触媒作用を行って、ジグザクの内部流路を流れて流体出口1bから流出するものである。ジグザクの内部流路であるため、流路長さが大きくとれ、コンパクトな構成で効率的な処理を行える。平板状のフィルターユニットを積層して利用するため、内部にまで光が届くとともに、整形と組み立てが容易である。

【0038】

次に、図1(a)の浄化装置は平板状で透光窓から紫外線を照射するものであったが、図1(b)の浄化装置は内部に光源を設けたものである。図1(b)において、4は円筒状の容器、4aは流体導入口、4bは流体出口、5はリング状可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターである。リング状可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルター5は内径20~40mm、外径50~80mm、高さ20~30mmのリング状のフィルターユニットで、図1(b)に示すように積層して容器1内に収容される。6はブラックライトや殺菌灯、蛍光灯等の光源、7は透光性のあるガラスや樹脂等の内管、8は流体導入口4aのリング状可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルター5への入口と、流体出口4bのリング状可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルター5からの出口に設けられた物理的フィルターである。

【0039】

流体導入口1aから導入された流体は容器1内に入り、光源6からの可視光または紫外線等によって、高効率の光触媒作用を行って、流体出口1bから流出するものである。コンパクトな構成であり、光触媒へ照射する光の管理が容易で、高効率の光触媒作用が得られる。

【0040】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。

【実施例】

【0041】

(実施例1)

実施例1は、約10mm×50mm×50mmの板状の形態を有し、スポンジ状骨格の架橋太さの平均約0.2mm、セル数が約13個/25mmのポリウレタン製のスポンジ状原型構造体に、炭素源としてのフェノール樹脂及びシリコン粉末をSi/C=0.8のモル比の組成でエタノールと混合したスラリーに浸し、過剰のスラリーを除去した後、アルゴン雰囲気下、1000℃で1時間焼成して炭素化した。この炭素化したスポンジを酸

化雰囲気（空气中）で、1450℃に昇温して、反応焼結させると共にシリコンを溶融合浸させることにより形成されたスポンジ状多孔質構造体について、酸化チタンを固定化したものである。（表1）は本発明の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体と比較例試料のかさ密度、気孔率、酸化チタン付着重量、光透過率である。

【0042】

【表1】

	セル数 (個 /25mm)	かさ密度 (g/cm ³)	気孔率 (%)	酸化チタン付着重量 (g)	光透過率 (%)
実施例1	13	0.14	94.8	0.0893	5.23
実施例2	18	0.17	93.7	0.4484	0.34
比較例1	6	0.55	83.0	0.1361	5.06
比較例2	13	0.57	82.1	0.2293	0.17

こうして得た実施例1の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体は、炭化ケイ素（SiC）とシリコン（Si）のモル比が約1：1の約10mm×50mm×50mmの板状であって、（表1）に示すようにかさ密度0.14g/cm³、気孔率94.8%、比表面積は約0.1m²/gである。実施例1を得るに当っては、光触媒用酸化チタンコーティング剤、テイカ株式会社の商品名「TKC-303」の溶液に浸漬し、乾燥した後、大気中等の酸化雰囲気において昇温速度10℃/分で400℃まで昇温し、1時間保持した後、室温まで冷却した。

【0043】

実施例1の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体は、上述したように、約10mm×50mm×50mmの板状形態を有し、ポリウレタン製のスポンジ状原型構造体の形態とほぼ同一形態を保持しており、架橋太さもほぼ同一である。酸化チタンは0.0893g付着した。

【0044】

続いて、厚さ約10mmの酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体に365nmの波長の紫外線を照射したときの光透過率を測定した。（表1）に示すように、365nmの紫外線を照射したときの光透過率は5.23%であった。

【0045】

次いで、酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体の光触媒効果の比較を行うため、この酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体を密閉容器中に入れ、複数の波長の光を照射し、約5ppmのNO_xガスを含む空気を500ml/分で通過させて、NO_xガス濃度を測定し、次に測定濃度と同じ濃度のNO_xガスを調整して同様な実験を5回繰り返し流してNO_xガス濃度の測定を行った。NO_xガス濃度の低下が大きいものほど、酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体の光触媒効果が大きいことを示す。（表2）はNO_x分解に基づく酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体の光触媒作用の比較表である。

【0046】

【表2】

NO_x ガス濃度 (ppm)

No.	回数		0	1	2	3	4	5
1	実施例 1 (400℃)	殺菌灯 (254nm)	4.98	3.83	2.88	2.10	1.41	0.91
2		ブラックライト (365nm)	5.02	3.06	1.72	0.89	0.34	0.00
3		蛍光灯	4.99	4.62	4.35	4.09	3.79	3.55
4	実施例 2 (400℃)	殺菌灯 (254nm)	4.99	3.62	2.36	1.63	1.08	0.56
5		ブラックライト (365nm)	5.01	2.76	1.37	0.61	0.17	0.00
6		蛍光灯	5.00	4.10	3.43	2.79	2.21	1.82
7	実施例 3 (600℃)	殺菌灯 (254nm)	4.95	4.47	4.04	3.62	3.20	2.79
8		ブラックライト (365nm)	4.97	3.85	2.91	2.13	1.51	0.99
9		蛍光灯	5.00	4.73	4.39	4.05	3.68	3.46
10	比較例 1 (400℃)	殺菌灯 (254nm)	4.96	4.94	4.80	4.61	4.36	4.07
11		ブラックライト (365nm)	4.96	4.89	4.81	4.71	4.73	4.73
12		蛍光灯	5.03	4.90	4.96	4.96	4.96	4.96
13	比較例 2 (400℃)	殺菌灯 (254nm)	4.99	4.79	4.56	4.34	4.08	3.86
14		ブラックライト (365nm)	4.99	4.70	4.40	4.27	3.93	3.68
15		蛍光灯	4.93	4.91	4.85	4.84	4.84	4.84

また、図2 (a) (b) は (表2) を図示したもので、図2 (a) は本発明の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体のNO_x分解に基づく光触媒作用の第1説明図、図2 (b) は本発明の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体のNO_x分解に基づく光触媒作用の第2説明図である。なお、(表1)、(表2) の中で、「実施例1」と記載しているのが実施例1の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体、「実施例2」と記載しているのが後述の実施例2の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体、「実施例3」と記載しているのが後述の実施例3の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体を示している。測定点は、各実施例において最強波長254nmの紫外線(殺菌灯)、最強波長365nmの紫外線(ブラックライト)、蛍光灯をそれぞれ照射することで行っている。

【0047】

(表2) の測定No. 1~3に示すように、波長254nmの紫外線では、2回で2.88ppm、5回で0.91ppmになり、大きな光触媒効果が認められた。波長365nmの紫外線では、2回で1.72ppm、5回で0ppmとなり、顕著な光触媒効果が認められた。蛍光灯でも、5回で3.55ppmになり、かなりの光触媒作用が確認できた。

【0048】

図2 (a) は (表2) の測定No. 1~6、No. 10~15における光触媒効果を示している。

【0049】

(実施例2)

実施例2は、約10mm×50mm×50mmの板状の形態を有し、スポンジ状骨格の架橋太さの平均約0.1mm、セル数が約18個/25mmのポリウレタン製のスポンジ状原型構造体に炭素源としてのフェノール樹脂及びシリコン粉末をSi/C=0.8のモル比の組成でエタノールと混合したスラリーに浸し、過剰のスラリーを除去した後、アルゴン雰囲気下、1000℃で1時間焼成して炭素化した。この炭素化したスポンジを酸化雰囲気(空气中)で、1450℃に昇温して、反応焼結させるとともにシリコンを溶融含浸させることにより形成されたスポンジ状多孔質構造体について、酸化チタンを固定化したものである。こうして得た実施例2の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体は、炭化ケイ素(SiC)とシリコン(Si)のモル比が約1:1の約10mm×50mm×50mmの板状であり、(表1)の実施例2に示すようにかさ密度0.17g/cm³、気孔率93.7%、比表面積は約0.1m²/gである。実施例2は、そのほかの点は実施例1と同様である。実施例2の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体は実施例1と同様、約10mm×50mm×50mmの板状形態を有し、ポリウレタン製のスポンジ状の原型

構造体の形態とほぼ同一形態を保持しており、架橋太さの平均もほぼ同一である。酸化チタンは0.4484 g付着した。厚さ約10 mmの酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体に365 nmの紫外線を照射したときの光透過率は、(表1)に示すように0.34%であった。実施例1と比較してセル数が多いため、光透過率は下がるが、酸化チタンの付着量が多いため、光触媒効果は大きくなっているのが分かる。

【0050】

(表2)の測定No. 4~6によれば、波長254 nmの紫外線では、2回で2.36 ppm、5回で0.56 ppmになり、大きな光触媒効果が認められた。波長365 nmの紫外線では、2回で1.37 ppm、5回で0 ppmとなり、顕著な光触媒効果が認められた。蛍光灯でも、5回で1.82 ppmになり、蛍光灯でも高効率の光触媒作用が確認できる。これにより、3次元微細セル構造光触媒フィルターを可視光応答型とすることができると分かる。図2(a)の測定点No. 4~6は、比較例としての測定点No. 10~15よりは確実にNO_xガス濃度が低下している。

【0051】

(実施例3)

実施例3は、実施例2と同じスポンジ状多孔質構造体を酸化チタンを含む溶液に浸漬し、乾燥した試料を酸化雰囲気において昇温速度10℃/分で600℃まで昇温し、1時間保持した後、室温まで冷却したものである。(表2)の測定No. 7~9によれば、波長254 nmの紫外線では、3回で3.62 ppm、5回で2.79 ppmになり、大きな光触媒効果が認められた。波長365 nmの紫外線では、2回で2.91 ppm、5回で0.99 ppmとなり、顕著な光触媒効果が認められた。蛍光灯でも、5回で3.46 ppmになり、蛍光灯でも光触媒作用が確認できた。図2(b)の測定No. 7~9は、比較例としての図2(a)の測定No. 10~15よりは確実にNO_xガス濃度が低下している。また、実施例2のように400℃まで昇温して1時間保持した方(図2(b)の測定No. 4~6)が、600℃昇温して1時間保持する(測定No. 7~9)より比較的大きな光触媒効果を示すことが分かる。

【0052】

(実施例4)

実施例4は、実施例2と同じ条件で酸化チタンを被覆したスポンジ状多孔質構造体を、浄化装置で動作させるために加工し、浄化装置内に収容して測定したものである。まず、スポンジ状多孔質構造体の形状を内径約31 mm、外径約41 mm、高さ約30 mmのリング状のフィルターユニットに加工し、これを積層して約350 mmにした。このリング状のフィルターユニットの積層体を、光触媒フィルターとして、両端に流体導入口と流体出口が設けられた内径45 mmの亚克力製外套管と、内部に光源が配設され、透光構造に形成された外径30 mmの内管(石英管)からなる長さ約450 mmの二重管から構成された浄化装置内に収容した。

【0053】

光源として、蛍光灯、ブラックライト(最強波長365 nm)、殺菌灯(最強波長254 nm)を用いた。15 ppm~0 ppmのNO_xガスを含む空気を500 ml/分でこの浄化装置に通過させて、NO_xガス濃度を測定した。(表3)はこの浄化装置によるNO_xガスの測定値であり、図3は(表3)を図示したもので、本発明の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体を含む浄化装置を用いたNO_x分解に基づく光触媒作用の説明図である。

【0054】

【表3】

単位(ppm)

殺菌灯(254nm)	初期値	0	5.61	8.97	13.6	-
	通過後	0	0	0.10	0.29	-
ブラックライト(365nm)	初期値	0	12.62	-	-	-
	通過後	0	0.02	-	-	-
蛍光灯	初期値	0	5.00	6.63	9.79	14.96
	通過後	0	0	0.04	0.57	3.53

図3から、蛍光灯でも7ppm程度のNO_xガスなら、1回の処理でほぼ0ppmになり、15ppmのNO_xガスも1回の処理で3.5ppmまで下がるので、この浄化装置を直列に2本連結すれば、0ppmになることが分かる。ブラックライト(波長365nm)では、約12ppmのNO_xガスも1回の処理でほぼ0ppmになる。殺菌灯(波長254nm)では、9ppmのNO_xガスが1回の処理でほぼ0ppmになり、約13ppmのNO_xガスでも0.3ppmまで分解できる。このように実施例4のスポンジ状多孔質構造体からなる3次元微細セル構造光触媒フィルターは、蛍光灯でも、ブラックライト、殺菌灯でも、大きな光触媒効果を示すことが分かる。

【0055】

(実施例5)

実施例5は、実施例2と同じポリウレタン製のスポンジ状原型構造体に、炭素源としてのフェノール樹脂を実施例2のようにシリコン粉末を加えないでエタノールに溶解した液に浸し、過剰の液体を除去した後、アルゴン雰囲気下、1000℃で1時間焼成して炭素化させることにより形成されたスポンジ状多孔質構造体について、酸化チタンを含有または生成する溶液に浸漬し、乾燥した後に酸化雰囲気下で100℃～500℃で焼成することにより、酸化チタンを固定化したものである。こうして得た実施例5の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体は、アモルファス炭素の約8mm×44mm×44mmの板状であり、導電性を有し、約12%程度の収縮を示した。かさ密度0.06g/cm³、気孔率97%、比表面積は約0.1m²/gである。酸化チタンは、0.242g付着した。実施例5は、そのほかの点は実施例2と同様である。1450℃での反応焼結やシリコンの熔融含浸、またシリコン粉末を添加しないので、実施例2より製造が容易である。

【0056】

(表4)の測定によれば、波長254nmの紫外線では、2回で1.29ppm、5回で0.06ppmになり、大きな光触媒効果が認められた。波長365nmの紫外線では、2回で0.99ppm、5回で0.06ppmとなり、顕著な光触媒効果が認められた。蛍光灯でも、5回で2.32ppmになり、蛍光灯でも光触媒作用が確認できた。

【0057】

【表4】

		Noxガス濃度 (ppm)						
No	回数		0	1	2	3	4	5
16	実施例 5	殺菌灯 (254nm)	4.99	2.78	1.29	0.51	0.18	0.06
17		ブラックライト (365nm)	4.96	2.32	0.99	0.39	0.15	0.06
18		蛍光灯	5.02	4.54	4.02	3.46	2.88	2.32
19	実施例 6	殺菌灯 (254nm)	4.93	2.19	0.58	0.09	0.01	0.00
20		ブラックライト (365nm)	5.06	1.41	0.31	0.06	0.01	0.00
21		蛍光灯	5.03	4.41	3.68	2.87	2.06	1.34

また、図4は本発明の他構成の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体のNO_x分解に基づく光触媒作用の説明図であり、(表4)と後述の(表5)をあわせて図示したものである。

【0058】

(実施例 6)

実施例 6 は、実施例 2 と同じ処理で、シリコン粉末を加えたフェノール樹脂をエタノールに溶解した液に浸し、アルゴン雰囲気下、1000℃で1時間炭素化したのみで、1450℃での反応焼結及びシリコンの溶融合浸を行っていないスポンジ状多孔質構造体について、酸化チタンを固定化したものである。こうして得た実施例 6 の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体は、アモルアモルファス炭素とシリコン粉末の混合物で、約10mm×50mm×50mmの板状であり、かさ密度0.07g/cm³、気孔率97%、比表面積は約68m²/gである。酸化チタンは、0.400g付着した。実施例 6 は、そのほかの点は実施例 2 と同様である。1450℃での反応焼結や、シリコンの溶融合浸がないので、実施例 2 より製造が容易である。

【0059】

(表 4) の測定によれば、波長254nmの紫外線では、2回で0.58ppm、5回で0.00ppmになり、大きな光触媒効果が認められた。波長365nmの紫外線では、2回で0.31ppm、5回で0.00ppmとなり、顕著な光触媒効果が認められた。蛍光灯でも、5回で1.34ppmになり、蛍光灯でも光触媒作用が大きいことが確認できた。

【0060】

(実施例 7)

実施例 7 は、約10mm×50mm×50mmの板状の形態を有し、スポンジ状骨格の架橋太さの平均約0.2mm、セル数が約18個/25mmのポリウレタン製のスポンジ状原型構造体に、炭素源としてのフェノール樹脂及び水素化チタン粉末をTi/C=0.6のモル比の組成でエタノールと混合したスラリーに浸し、過剰のスラリーを除去した後、アルゴン雰囲気下、1000℃で1時間焼成し、炭素化して形成されたスポンジ状多孔質構造体について、酸化雰囲気中で400℃において酸化チタンを固定化したものである。

(表 5) はチタンと炭素から構成された酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体に殺菌灯、ブラックライト、蛍光灯を照射して光触媒作用を発現してNO_x分解させたものである。波長254nmの紫外線では、2回で0.51ppm、5回で0.00ppmになり、大きな光触媒効果が認められた。波長365nmの紫外線では、2回で0.10ppm、5回で0.00ppmとなり、顕著な光触媒効果が認められた。蛍光灯でも、5回で1.46ppmになり、蛍光灯でも光触媒作用が大きいことが確認できた。

【0061】

【表 5】

		Noxガス濃度 (ppm)					
No	回数	0	1	2	3	4	5
22	殺菌灯(254nm)	5.07	2.40	0.51	0.01	0.00	0.00
23	ブラックライト(365nm)	5.12	1.69	0.10	0.00	0.00	0.00
24	蛍光灯	5.03	4.36	3.63	2.85	2.11	1.46

(比較例 1)

プリジストン株式会社製のかさ密度0.55g/cm³、気孔率83%、約10mm×50mm×50mmの板状の炭化ケイ素セラミックフォーム#06(セル数約6個/25mm)、を用いて酸化チタン被覆を行ったものである。(表 1) に示すように、365nmの紫外線を照射したときの光透過率は5.06%であり、0.1361gの酸化チタンが付着した。実施例 1 と比較した場合、光透過率はほぼ同じで、酸化チタンの付着量は多い。

【0062】

実施例 1 ~ 3 と同様に5ppmのNO_xガスを500ml/分で流し、5回繰り返し流すと、(表 2) の測定No. 10に示すように波長254nmの紫外線では、2回で4.8ppm、5回で4.07ppmになり、効果が非常に小さい。測定点No. 11に示す波長365nmの紫外線の場合は、2回で4.81ppm、5回で4.73ppmとなり

、ほとんど NO_x ガス濃度は低減しない。測定 No. 12 の蛍光灯では、5回で4.96 ppmで光触媒作用が確認できなかった。これは図2(a)においても、明らかに NO_x ガス濃度は低下していない。これは、逆に、実施例2の No. 6 に示したように、本発明の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体が明らかに可視光応答型になっていることを示している。また実施例1と比べて、比較例1が光透過率はほぼ同じで、酸化チタンの付着量は多いにもかかわらず光触媒作用が劣っているのは、本発明の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体の光触媒作用がいかに優れているかを示している。

【0063】**(比較例2)**

ブリジストン株式会社製のかさ密度 0.57 g/cm^3 、気孔率82%、約 $10 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ の板状の炭化ケイ素セラミックフォーム#13(セル数約13個/25mm)を用いて酸化チタン被覆を行ったものである。(表1)に示すように、365nmの紫外線を照射したときの光透過率は0.17%であった。0.2293gの酸化チタンが付着した。同じセル数の実施例1に比べ、光透過率は低いが、酸化チタンの付着量は多い。

【0064】

5 ppmの NO_x ガスを500ml/分で流し、5回繰り返し流すと、(表2)の測定 No. 13 に示すように波長254nmの紫外線では、2回で4.56 ppm、5回で3.86 ppmになり、効果が非常に小さい。測定点 No. 14 の波長365nmの紫外線では、2回で4.4 ppm、5回で3.68 ppmとなり、ほとんど NO_x ガス濃度は低減しない。蛍光灯では、5回で4.84 ppmで光触媒作用が確認できなかった。

【0065】**(比較例3)**

比較例3は、実施例1の酸化チタンの皮膜を形成されていないスポンジ状多孔質構造体であって、表2と同様の測定では、波長254nmの紫外線では、2回で4.83 ppm、5回で4.66 ppmになり、効果は非常に小さいが、酸化チタンが無くても NO_x ガスを分解することができた。波長365nmの紫外線では、2回で4.93 ppmとなり5回目もほとんど変わらず、 NO_x ガス濃度は低減しなかった。

【0066】**(比較例4)**

比較例4は、実施例2の酸化チタンの皮膜を形成されていないスポンジ状多孔質構造体であって、表2と同様の測定では、波長254nmの紫外線では、2回で4.85 ppm、5回で4.65 ppmになり、効果は非常に小さいが、酸化チタンが無くても NO_x ガスを分解することができた。波長365nmの紫外線では、2回で4.95 ppmとなり、5回目もほとんど変わらず、 NO_x ガス濃度は低減しなかった。

【産業上の利用可能性】**【0067】**

本発明の可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターは、 NO_x 等の有害物を含む汚染空気の浄化や汚染水の清浄化等を高効率に行うことができる浄化装置に適用できる。

【図面の簡単な説明】**【0068】**

【図1】(a)本発明の実施の形態1における透光窓を備えた浄化装置の断面図、(b)本発明の実施の形態1における内部光源を備えた浄化装置の断面図

【図2】(a)本発明の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体の NO_x 分解に基づく光触媒作用の第1説明図、(b)本発明の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体の NO_x 分解に基づく光触媒作用の第2説明図

【図3】本発明の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体を含む浄化装置を用いた NO_x 分解に基づく光触媒作用の説明図

【図4】本発明の他構成の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体の NO_x 分解に基

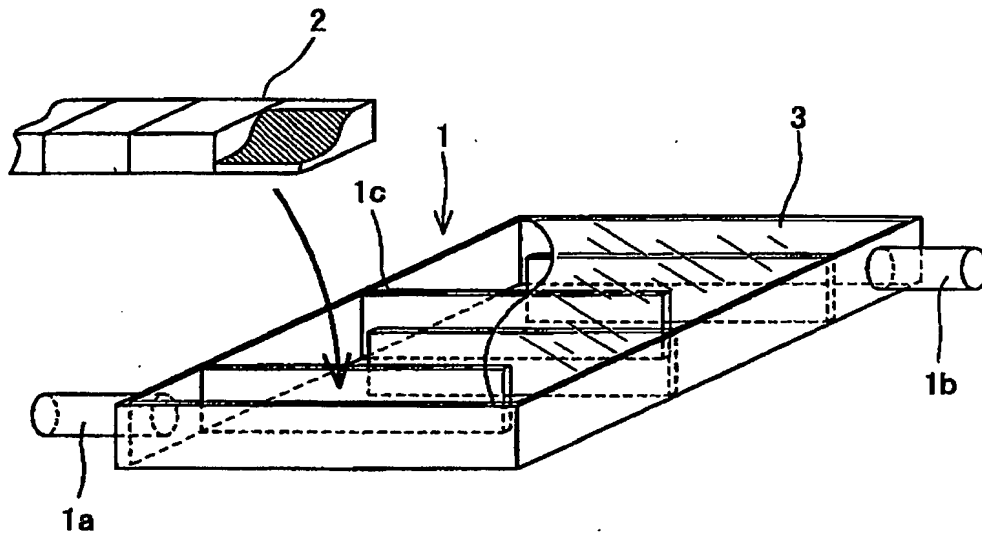
づく光触媒作用の説明図

【符号の説明】

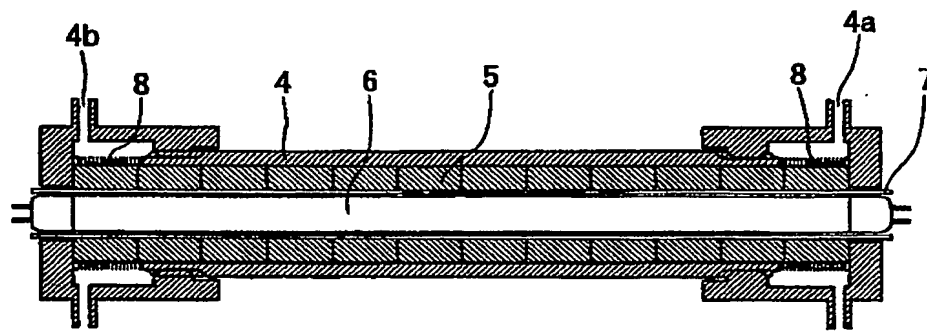
【 0 0 6 9 】

- 1, 4 容器
- 1 a, 4 a 流体導入口
- 1 b, 4 b 流体出口
- 1 c 仕切り板
- 2 可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルター
- 3 透光窓
- 5 リング状可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルター
- 6 光源
- 7 内管
- 8 物理的フィルター

【書類名】 図面
【図 1】

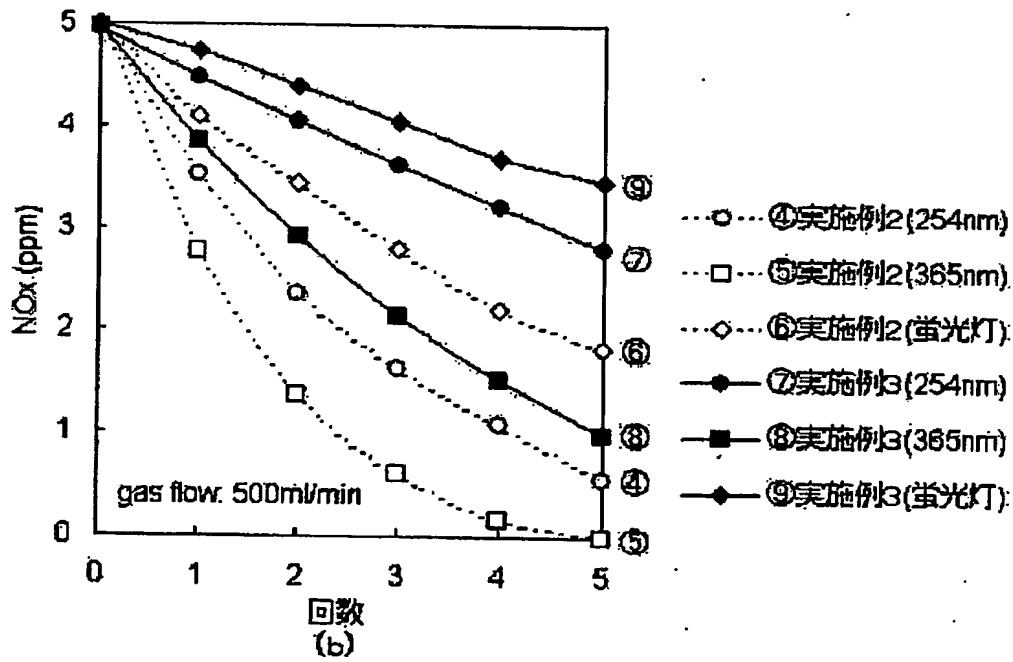
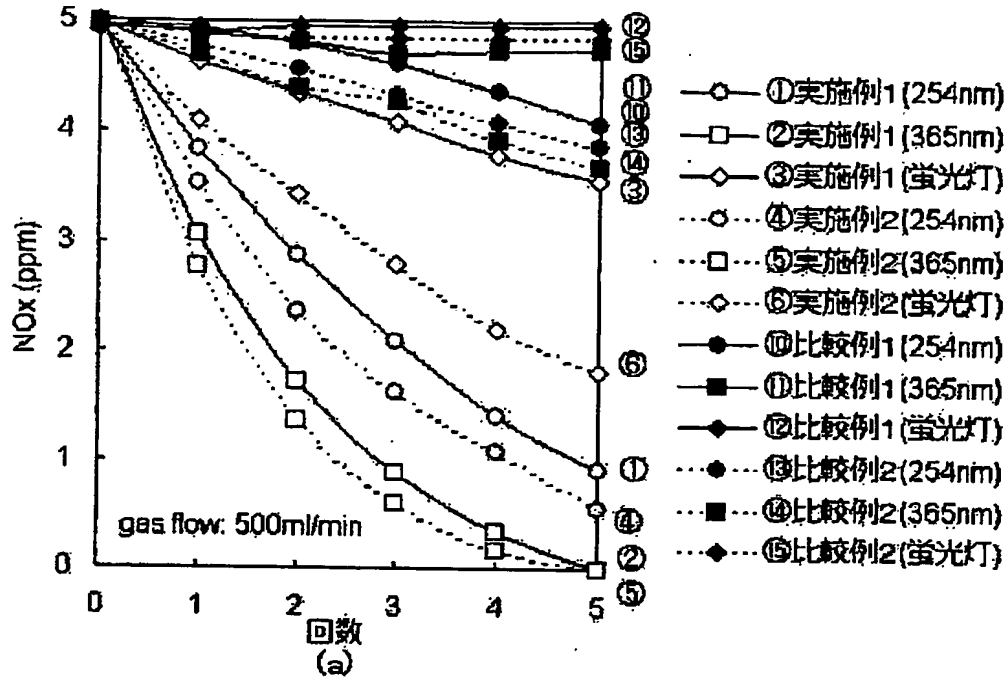


(a)

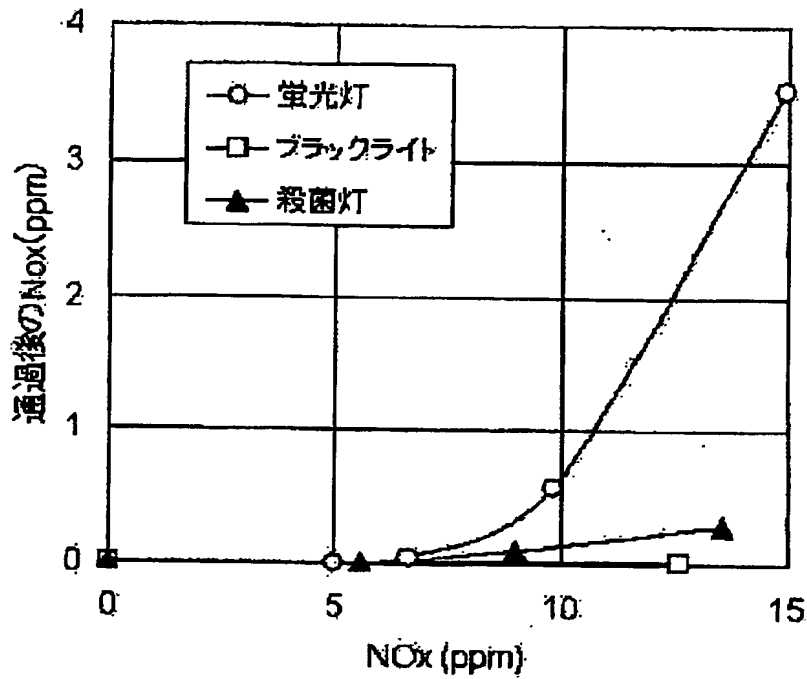


(b)

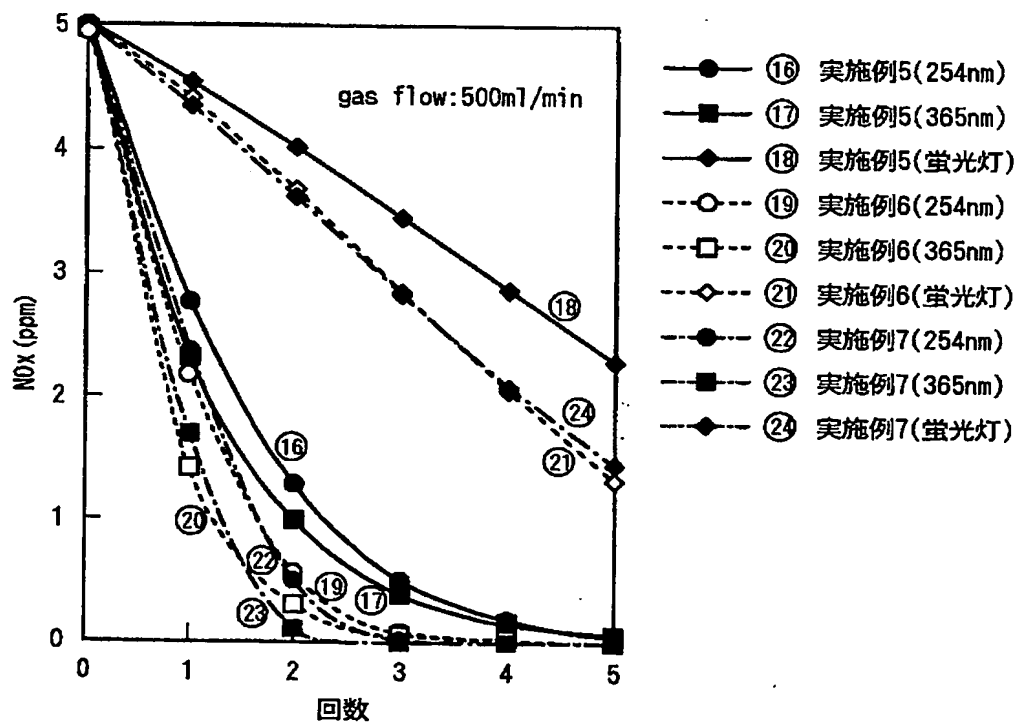
【図2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】光触媒へ照射する光の管理が容易であり、しかも可視光でも作動し、高効率の光触媒作用が得られ、製造の容易な可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルターとその製造方法、及び浄化装置を提供することを目的とする。

【解決手段】本発明の可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルターは、酸化チタン皮膜が形成されたスポンジ状多孔質構造を備え、スポンジ状多孔質構造が、炭素、あるいは炭素とシリコン粉末またはシリコンと炭化ケイ素、チタンと炭素等からなる気孔率 85 % 以上でスポンジ状多孔質構造体を、酸化チタンを含有または生成する溶液に浸漬し、乾燥した後、酸化雰囲気下において 100℃～800℃で焼成することにより構成されたことを特徴とする。浄化装置は、このフィルターを使い、透光域から光を照射したり、リング状にして、流体を流すと同時に中央の空隙内部の光源から光を照射する。

【選択図】 図 1

特願 2003-305620

出願人履歴情報

識別番号

[301021533]

1. 変更年月日

2001年 4月 2日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区霞が関1-3-1

氏 名

独立行政法人産業技術総合研究所